
(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 00156892 B1
(43)Date of publication of application: 25.07.1998

(21)Application number: 95025906
(22)Date of filing: 22.08.1995

(71)Applicant: SAEHAN INDUSTRIES
INCORPORATION
(72)Inventor: KIM, DAE JIN
KIM, SOON SIK
LEE, CHANG SU
LEE, YOUNG CHUN
LIM, DAE WOO

(51)Int. Cl C08L 67/02
C08L 3/02

(54) PROCESS FOR PRODUCING BIODEGRADABLE RESIN

(57) Abstract:

PURPOSE: A process for producing a biodegradable resin is provided. The biodegradable resin is decomposed completely by a microorganism in soil and excellent in mechanical properties and physical properties.

CONSTITUTION: The biodegradable resin is produced by reacting and extruding 1-99 wt% of a synthetic resin (which comprises 30-85 wt% of an aliphatic polyester represented by formula 1, 5-20 wt% of a polyvinyl alcohol, 5-25 wt% of an ethylene vinyl alcohol and 5-25 wt% of an ethylene vinyl acetate.), 99-1 wt% of a starch, 10-50 wt% (based on the starch) of water as a plasticizer, 1-5 wt% (based on the total biodegradable resin) of at least one plasticizer selected from the group consisting of polyethylene glycol, 1,4-butanediol and etc., 1-5 wt% (based on the total biodegradable resin) of at least one lubricant selected from the group consisting of triglycerol monostearate, triglycerol distearate, triglycerol tristearate at 90-230 deg.C, screw RPM of 80-150 and torque of 40-60. In the formula, X is 0.1-80 mole% of a phenylene residue, 20-99.9 mole% of an aliphatic dicarboxylic acid residue and Y is an alkylene glycol having C6 or less and the rest is 0.1-3 mole% (based on the total acid component) of a compound residue having hydroxy group terminal.

COPYRIGHT 2000 KIPO

Legal Status

Date of request for an examination (19950822)
Final disposal of an application (registration)
Date of final disposal of an application (19980716)
Patent registration number (1001568920000)
Date of registration (19980725)

공고특허특0156892

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)(51) Int. Cl. 6
C08L 67/02
C08L 3/02(45) 공고일자 1998년12월01일
(11) 공고번호 특0156892
(24) 등록일자 1998년07월25일

(21) 출원번호	특1995-025906	(65) 공개번호	특1997-010870
(22) 출원일자	1995년08월22일	(43) 공개일자	1997년03월27일
(73) 특허권자	제일합섬주식회사 박홍기 경상북도 경산시 중산동 1번지		
(72) 발명자	임대우 서울특별시 송파구 오금동 165 상아아파트 3동 102호 김순식 서울특별시 송파구 오륜동 올림픽아파트 101동 1301호 김대진 서울특별시 서초구 반포동 952 반포아파트 104동 505호 이창수 경기도 안양시 동안구 관양2동 1461-10 신태양아파트 B동 206호 이영춘 서울특별시 강남구 대치3동 우성아파트 2동 130호		
(74) 대리인	박희규		

참사관: 김지수

(54) 생분해성 수지의 제조방법

요약

본 발명의 생분해성 수지는 지방족 폴리에스테르 30~85중량%, 폴리비닐알코올 5~20중량%, 에틸렌-비닐 알코올 5~25중량% 및 에틸렌-비닐 아세테이트 5~25중량%를 혼합하여 얻은 합성수지 1~99중량%와 전분 99~1중량%를 가소제, 윤활제 및 물과 함께 트윈-익스트루더에 투입하고 90~230℃, 스크류RPM 80~150, 토오크 40~60의 조건으로 가공하여 사용후 토양 중의 미생물에 의하여 완전분해가 되어 환경오염을 유발하지 않으며, 우수한 기계적 및 물리적 성질을 갖춘 생분해성 수지의 제조방법을 제공하는데 있다.

명세서

[발명의 명칭]

생분해성 수지의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 사용후 폐기시 토양중에 존재하는 미생물에 의하여 분해되는 생분해성 수지에 관한 것으로, 천연물질과 합성수지로 이루어져 환경오염을 유발하지 않는 생분해성 수지의 제조방법에 관한 것이다.

일반적으로 합성수지는 내약품성, 투명성, 유연성 및 강도등 물성이 우수하여 여러분야에 걸쳐 광범위하게 사용되고 있으나, 사용후 자체적으로 분해되지 않기 때문에 폐기 플라스틱에 의한 환경오염이 사회적인 문제로 대두되면서 최근 포장용 필름을 비롯한 일회용 제품에 분해성이 있는 수지의 사용이 점차 확대되고 있다.

분해성 수지는 토양중에 존재하는 미생물에 의하여 분해되는 생분해성 수지와 태양광의 자외선에 의하여 분해되는 광분해성 수지로 구분할 수 있다. 광분해성 수지는 토양에 매립시 빛을 받지 못하여 분해가 되지 않는 단점을 가지고 있으므로 생분해성 수

지가 주로 사용된다. 생분해성 수지로는 미생물의 생체내에서 합성되는 폴리하이드록시아릴레이트 수지와 합성고분자계 생분해성 수지인 폴리카프로락톤, 폴리락티드 및 디올과 디 에시드의 축중합에 의하여 합성된 지방족 폴리에스테르 등이 있으나 이들은 생분해성은 우수하지만 가격이 비싼 단점이 있다.

이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 열가소성 수지인 폴리에틸렌, 폴리스틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등과 같은 비분해성 수지에 분해성을 부여하기 위하여 천연 고분자 물질인 전분과 가소제를 첨가하고 적절한 온도와 압력하에서 혼련, 압출하여 생분해성 수지를 제조하는 방법이 유럽특허 제535,994호, 제32,802호, 제327,505호, 제400,532호, 제404,728호 등에 개시되어 있으나, 전분은 쉽게 분해되나 열가소성 수지는 분해가 되지 않고 미세한 조각으로 토양중에 잔존하여 2차적 환경오염을 유발하는 단점이 있다.

따라서, 본 발명의 목적은 사용후 폐기시 토양중의 미생물에 의하여 완전 분해되어 환경오염을 유발하지 않으며, 우수한 물성을 갖는 생분해성 수지의 제조 방법을 제공하는데 있다.

본 발명은 천연물질과 합성수지를 혼합한것으로, 천연물질로는 전분, 합성 수지로는 폴리에스테르, 폴리비닐알코올, 에틸렌-비닐 알코올 및 에틸렌-비닐 아세테이트, 첨가제로는 가공성 향상제와 물을 투입하여 고온, 고압에서 혼련 압출하여 생분해성 수지를 제조함으로써 상기한 분해성 수지의 단점을 개선하였다.

이하 본 발명을 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

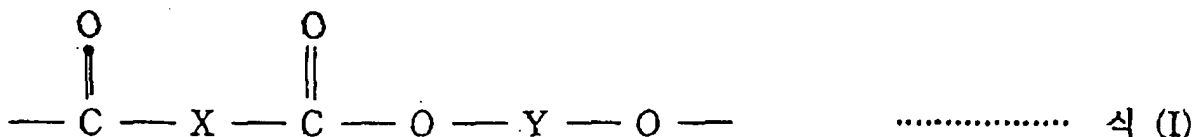
본 발명 생분해성 수지는 합성수지로서 지방족 폴리에스테르 30~85중량% 폴리비닐알코올 5~20중량%, 에틸렌-비닐 알코올 5~25중량% 및 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 5~25중량%를 혼합하여 얻은 합성수지 1~99중량%와 천연 물질인 전분 99~1중량%를 가소제, 윤활제 및 물과 함께 트윈·익스트루더에 투입하고 90~230℃, 스크류 RPM 80~150, 토오크 40~60의 조건으로 혼련, 압출하여 제조한다.

본 발명에서의 천연물질은 감자, 쌀, 고구마, 옥수수 등에서 추출되는 전분으로 직쇄형의 아밀로오스 및 분지형 구조를 가지는 아밀로펙틴으로 구성되며 각 전분은 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

본 발명에서의 합성수지는 2가 알코올 및 지방족 2가 카르복시산을 주성분으로 하여 생분해성을 가지며 퇴비화가 가능할뿐 아니라 성형가공성 및 경제성이 우수한 폴리에스테르를 주로하여 폴리비닐알코올, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체 및 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체를 혼합 사용한다.

본 발명에 사용되는 폴리에스테르는 하기 일반식(I)과 같은 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.

[화학식1]



(상기식에서 X는 0.1~80몰%의 페닐렌잔기와 20~99.9몰%의 지방족 디카르복시산 잔기로 이루어져 있으며, Y는 탄소수가 6 이하인 알킬렌글리콜 잔기가 주성분이고 나머지는 X를 구성하는 전체 산성분의 0.1~3몰%의 3관능 이상의 말단 히드록시기를 갖는 화합물의 잔기로 구성된다.)

본 발명에 사용되는 산성분중에서 페닐렌잔기를 구성하는 원료성분은 테레프탈산, 이소프탈산, 디메틸테레프탈레이트, 디메틸 이소프탈레이트 중에서 선택 된 1종 또는 2종 이상의 혼합구성을 의미하며 그 사용량은 식(I)의 전체 산성분 X의 0.1~80몰% 정도가 적당하다. 페닐렌 잔기가 80몰% 이상인 경우에는 형성된 폴리에스테르의 분해 및 퇴비화가 매우 어렵게 된다. 본 발명에서 사용된 지방족 디카르복시산 잔기를 구성하는 원료성분으로는 석신산, 아디프산, 세바식산, 아제라익산 등이 사용 가능하다.

본 발명에서 식(I)의 성분 Y를 구성하는 물질은 탄소수 6 이하인 알킬렌글리콜의 잔기로서 사용 원료로는 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 중에서 선택된 1성분 또는 2종 이상의 혼합 사용이 가능하다. 또 성분 X의 3관능 이상의 말단 히드록시기를 갖는 화합물로는 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨 중에서 선택된 1 성분 또는 2종 이상의 혼합 사용도 가능하다. 3관능 이상의 말단 히드록시기를 갖는 화합물의 사용량은 성분 X의 0.1~3몰%정도 사용하는 것이 좋다. 사용량이 3몰% 이상인 경우에는 생성된 폴리에스테르에 가교가 발생하여 겔이 형성되어 기계적 물성이 매우 불량하게 된다.

본 발명에서 공중합 폴리에스테르를 제조하는 방법은 식(I)의 X와 Y를 구성하는 모노머 성분을 가열 및 교반 가능한 용기에 촉매와 같이 투입하고 220℃이상, 1mmHg 이하의 고온 고진공하에서 축중합 반응을 시킨다. 이때 사용된 축중합 촉매로는 주석 화합물이나 티탄 화합물이 좋다. 주석화합물로는 산화제일주석, 산화제이주석 등의 산화주석류, 염화제일주석, 염화제이주석, 황화제일주석 등의 할로겐주석류, 모노부틸산화주석, 디부틸산화주석, 산화모노부틸히드록시주석, 이염화디부틸주석, 테트라페닐주석, 테트라부틸주석과 같은 유기주석화합물류가 있으며, 티탄계 화합물로는 테트라부틸티타네이트, 테트라메틸티타네이트, 테트라이소프로필티타네이트, 테트라(2-에틸헥실) 티타네이트 등을 사용할 수 있다.

본 발명에서 사용된 열안정제로는 인화합물이 가능하며, 예를 들면 인산 모노에틸인산, 트리메틸인산, 트리부틸인산, 트리옥틸인산, 모노페닐인산, 트리페닐 인산 및 그 유도체, 아인산, 트리페닐아인산, 트리메틸아인산 및 그 유도체, 이가녹스 1010, 이가녹스 1222, 이가포스 168, 페닐포스포산등이 있으며, 특히 인산, 트리메틸인산, 트리페닐인산 등이 그 효과가 우수하다.

본 발명에서 사용한 폴리비닐알코올은 검화도가 50~99%인 것으로 함유량은 전체 합성수지의 총량의 5~20중량%가 좋다. 또한 전분, 폴리에스테르 및 폴리비닐알코올 이외에 에틸렌-비닐알코올 공중합체 및 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체를 혼합하여 사용할 수 있다. 에틸렌-비닐알코올 공중합체는 에틸렌 함량이 44몰%를 초과하지 않는 고융점 화합물로 전체 합성수지 총량의 5~25중량%가 좋으며, 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체는 초산비닐함량은 2~20몰%이며 함량은 전체 합성수지 총량의 5~25중량%인 것을 특징으로 한다.

또한 생분해성수지 제조시 가공성을 향상시키기 위하여 가소제, 윤활제 등을 첨가할 수 있다. 가소제로는 물, 글리세린 에틸렌디글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올 등을 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있으며, 윤활제로는 트리글리세롤 모노스테 어레이트, 트리글리세롤디스테 어레이트, 트리글리세롤트리스테 어레이트를 단독 또는 혼합하여 첨가한다. 가소제의 첨가량은 물의 경우는 전분에 대하여 10~50중량%, 기타 가소제는 전체 생분해성수지에 대하여 1~5중량%가 좋으며, 윤활제는 전체 조성물에 대하여 1~5중량%를 첨가하는 것이 바람직하다.

본 발명에서의 생분해성수지 제조방법은 트윈-스크류 압출기 내의 밀폐공 간에 전분을 호화시키기 충분한 물을 공급하면서 상기 조성물을 투입하여 열을 가하여 용융, 압출한다. 압출시 다이틀 통하여 토출되는 수지의 수분함량은 전체 생분해성수지에 대하여 10~30%가 되도록 물의 투입량을 조절한다. 배럴내의 온도는 90~230℃, 스크류 RPM은 80~150, 토오크는 40~60등의 조건으로 용융, 혼합하여 생분해성수지를 제조한다. 이와같이 제조된 생분해성수지는 사출성형품, 압출성형품, 시트, 필름 등의 여러가지 성형가공이 가능하다.

이와같이 제조된 분해성수지의 분해성은 필름상태로 컴포스트방법으로 측정하였다. 컴포스트법의 매질로는 국내에서 발생하는 쓰레기의 구성비율과 같이 다음 표 1과 같이 조성하였으며 내부환경은 표 2와 같이 조절하여 시료를 매립하여 10주 동안 무게감소를 측정하여 분해도를 평가하였다.

[표1]

컴포스트 조성물

성분	합량 (%)
음식물 (현떡, 배추, 돼지고기, 어묵)	39.8
종이류 (컴퓨터 용지, 신문지)	20.7
톱밥	5.3
초자류	7.3
플라스틱	7.7
고무	4.5
나뭇잎	14.7
	100

[#2]

컴포스트 조성물의 환경

성분	합량 (%)
pH	7.0
수분함량	60%
탄소/질소 성분의 초기 값	23
공기 공급량	100ml/min
온도	55℃

이하, 실시예에서 본 발명을 상세히 설명한다.

[합성에 1]

교반기 및 콘덴서가 부착된 반응기에 에틸렌글리콜 1310.7g(21.218몰), 석신산 857g(7.257몰), 디메틸테레프탈레이트 1,143g(5.888몰) 및 트리메틸올프로판 5g(0.037몰)을 투입하고 촉매로서 망간아세테이트 1.0g을 첨가하여 반응기 내의 온도를 상온으로 부터 30분에 걸쳐 120℃까지 승온시키고 교반하면서 120분 간에 걸쳐 220℃까지 승온 반응시켰다. 이때 생성된 부산물인 메탄올과 물은 콘덴서를 통하여 완전히 유출시킨다. 이어서 촉매로서 테트라부톡시타타네이트를 1.5g, 열안정제로

서 인산 0.4g을 투입하고 45분간에 걸쳐 관내압력을 0.5mmHg까지 서서히 감압시킴과 동시에 콘덴서온도를 280℃까지 승온시키면서 180분 동안 교반 반응을 진행한 다음 교반을 중단하고 관내로 질소를 주입하여 중합체를 가압, 토출하여 목적하는 폴리에스테르를 얻었다.

[합성예 2]

교반기 및 콘덴서가 부착된 반응기에 1,4-부탄디올 1,187g(19.124몰), 아디프산 649g(4.441몰), 디메틸테레프탈레이트 862g(4.440몰) 및 펜타에리스리톨 5g(0.037몰)을 투입하고 촉매로서 망간아세테이트 1.0g을 첨가하여 반응기 내의 온도를 상온으로부터 30분에 걸쳐 120℃까지 승온시키고 교반하면서 120분에 걸쳐서 220℃까지 승온 반응시킨다. 이어서 촉매로서 테트라부톡시티타네이트를 1.5g, 열안정제로서 인산 0.4g을 투입하고 45분간에 걸쳐 관내 압력을 0.5mmHg까지 서서히 감압시킴과 동시에 관내온도를 245℃까지 승온시키면서 180분 동안 교반반응을 진행한 다음 교반을 중단하고 관내로 질소를 주입하여 중합체를 가압, 토출하여 목적하는 폴리에스테르를 얻었다.

[실시에 1]

옥수수 전분 20중량%, 합성수지 80중량%를 혼합한 것으로, 합성수지는 합성예 1에서 합성한 폴리에스테르 46중량%, 검화도 80%인 폴리비닐알코올 18중량%, 에틸렌-비닐알코올 공중합체(에틸렌 함량 44몰%) 20중량%, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 10중량% 및 윤활제로 트리글리세롤노스테라레이트 2중량%를 혼합하여 투입하고 가소제로 글리세린 4중량% 및 물을 전분에 대하여 10%로 투입하여 압출기에서 다음 조건으로 용융, 혼합, 압출시켜 생분해성 수지 펠렛을 제조하였다.

● 압출조건

- 스크류 속도 : 80
- 토오크 : 40
- 베럴 온도 : 110/150/190/210/180/160℃

[실시에 2]

실시에 1과 비교하여 합성예 1에서 합성한 폴리에스테르 대신 합성예 2에서 합성한 폴리에스테르를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 같다.

[실시에 3]

실시에 1과 비교하여 합성수지 함량은 폴리에스테르 40중량%, 검화도 80%인 폴리비닐알코올 8중량%, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체(에틸렌 함량 44몰%) 20중량%, 에틸렌-비닐아세테이트 20중량%를 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 같다.

[실시에 4]

실시에 2에 비교하여 합성수지 함량은 지방족 폴리에스테르 50중량%, 검화도 80%인 폴리비닐알코올 16중량%, 에틸렌-비닐알코올 공중합체 8중량%, 에틸렌-비닐아세테이트 20중량%를 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 같다.

[실시에 5]

옥수수 전분 15중량부, 합성수지 85중량부로 합성수지 중 합성예 1에서 합성한 폴리에스테르 65중량%, 검화도 80%인 폴리비닐알코올 5중량%, 에틸렌-비닐 알코올(에틸렌 함량 44몰%) 10중량%, 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 14중량%를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 같다.

[실시에 6]

실시에 5와 비교하여 합성예 1에서 합성한 폴리에스테르 대신에 합성예 2에서 합성한 폴리에스테르를 사용한 것 이외에는 동일하게 실시하였다.

실시예에서 제조한 펠렛을 블로운 필름으로 제조하여 강신도 및 분해성을 평가하여 표 3과 같은 결과를 얻었다.

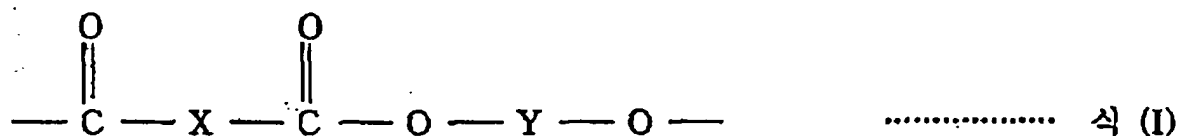
[표3]

구 분	기계적 물성		분해성 평가
	인장강도 (kg/cm ²)	신 도 (%)	무게 감소 (%)
실시예 1	395	182	41
실시예 2	435	130	43
실시예 3	364	146	48
실시예 4	390	153	45
실시예 5	385	172	42
실시예 6	388	142	39

(57)청구의 범위

청구항1

폴리에스테르 공중합체를 주성분으로 하는 분해성 합성수지와 전분 및 가소제를 함유하는 생분해성 수지를 제조함에 있어서, 하기 일반식(I)의 구조를 가지는 폴리에스테르와 폴리비닐알코올, 에틸렌-비닐 알코올 공중합체, 에틸렌-비닐 아세테이트를 공중합체를 함께 혼합하여 얻은 분해성 합성수지를 1~99중량%, 옥수수, 감자, 쌀, 고구마 등에서 추출한 전분 99~1중량%와 가소제, 유화제를 첨가하고 용융, 혼련시킴을 특징으로 하는 생분해성 수지의 제조방법.



(상기식에서 X는 0.1~80몰%의 페닐렌잔기와 20~99.9몰%의 지방족 디카르복시산 잔기로 이루어져 있으며, Y는 탄소수가 6 이하인 알킬렌글리콜 잔기가 주성분이고 나머지는 X를 구성하는 전체 산성분의 0.1~3몰%의 3관능 이상의 말단 히드록시기를 갖는 화합물의 잔기로 구성된다.)

청구항2

제1항에 있어서, X성분중 페닐렌잔기는 테레프탈산, 이소프탈산, 디메틸테레프탈레이트, 디메틸이소프탈레이트이고, 지방족 디카르복시산 잔기는 석신산, 아디프산, 세바식산, 아제라익산중에서 선택된 1성분 또는 2종 이상을 혼합하여 사용함을 특징으로 하는 생분해성 수지의 제조방법.

청구항3

제1항에 있어서, Y성분중 알킬렌글리콜 잔기는 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 중에서 선택된 1성분 또는 2종 이상을 혼합하여 사용함을 특징으로 하는 생분해성 수지의 제조방법.

청구항4

제1항에 있어서, 3관능 이상의 말단 히드록시기를 갖는 화합물로는 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨 중에서 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용함을 특징으로 하는 생분해성 수지의 제조방법.

청구항5

제1항에 있어서, 폴리비닐알코올은 검화도가 50~99%이고, 사용량은 전체 합성수지에 대해 5~25중량%임을 특징으로 하는 생분해성 수지의 제조 방법.

청구항6

제1항에 있어서, 에틸렌-비닐알코올 공중합체는 에틸렌 함량이 27~44몰%이고, 사용량은 전체 합성수지에 대해 5~25중량%임을 특징으로 하는 생분해성 수지의 제조 방법.

청구항7

제1항에 있어서, 에틸렌-비닐아세테이트는 비닐아세테이트의 함량이 2~20몰%이고, 사용량은 전체 합성수지에 대해 5~25중량%임을 특징으로 하는 생분해성 수지의 제조 방법.

청구항8

제1항에 있어서, 가소제는 물을 전분에 대해 10~50중량% 첨가하고 글리세린, 에틸렌디글리콜, 폴리에틸렌글리콜 및 1,4-부탄디올 중에서 1종 또는 2종 이상 혼합한 것을 전체 생분해성 수지에 대해 1~5중량% 첨가함을 특징으로 하는 생분해성 수지의 제조 방법.

청구항9

제1항에 있어서, 윤활제는 트리글리세롤모노스테아레이트, 트리글리세롤디스테아레이트, 트리글리세롤트리스테아레이트 중에서 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 전체 생분해성 수지에 대해 1~5중량% 첨가함을 특징으로 하는 생분해성 수지의 제조 방법.